

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11058500 A**

(43) Date of publication of application: **02.03.99**

(51) Int. Cl

B29C 47/92
B29C 47/80
B29C 55/14
// B29K 55:00
B29L 7:00

(21) Application number: **09227514**

(22) Date of filing: **08.08.97**

(71) Applicant: **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND
CO LTD:THE**

(72) Inventor: **YAMAMOTO TOMOYUKI
ONISHI HIDEFUMI
GOAN HIROYOSHI
HASEGAWA MASASHI**

(54) **FORMING METHOD OF RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a forming method of a saponified material of an ethylene- vinyl acetate copolymer being excellent in the property of external appearance, forming stability, etc.

SOLUTION: A saponified material of an ethylene-vinyl acetate copolymer of which the moisture content is adjusted to be 10-50 wt.% and of which the ethylene content is 10-60 mol.% and the saponification degree 90 mol.% or above is melted and extruded by an extruder.

When the length of a screw of the extruder is denoted by L (mm) and the diameter thereof by D (mm), in this case, specific energy (E) for an L/D unit at the time of extrusion is made 1-20 W.hr/kg.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58500

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.⁵
B 2 9 C 47/92
47/80
55/14
// B 2 9 K 55:00
B 2 9 L 7:00

識別記号

F I
B 2 9 C 47/92
47/80
55/14

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-227514

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月8日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 山本 友之

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大西 英史

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 午菴 弘喜

茨城県牛久市東猫穴町1000番地 三菱化学
株式会社筑波事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物の成形法

(57) 【要約】

【課題】 外観性、成形安定性等に優れたエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の成形法を提供すること。

【解決手段】 含水率10～50重量%に調整されたエチレン含有量10～60モル%、ケン化度90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を押出機にて熔融成形するにあたり、該押出機のスクリュウの長さをL(mm)、直径をD(mm)とした場合に、L/D単位当たりの押出時の比エネルギー(E)を1～20 W・hr/kgとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水率10～50重量%に調整されたエチレン含有量10～60モル%、ケン化度90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を押出機にて熔融成形するにあたり、該押出機のスクリュウの長さをL(mm)、直径をD(mm)とした場合に、 L/D 単位当たりの押出時の比エネルギー(E)を1～20 W・hr/kgとすることを特徴とする樹脂組成物の成形法。

【請求項2】 熔融成形時のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物の温度が40～140℃であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物の成形法。

【請求項3】 熔融成形した後、含水率1～40重量%に調整して延伸することを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物の成形法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）の成形法に関し、更に詳しくは成形性に優れた樹脂組成物の成形法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、EVOHはその透明性、ガスバリアー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料、床暖房用導管、壁紙などの建材、ガソリントank等の用途に用いられ、フィルム、シート、ボトル、タンク、パイプ等の形状に成形されて利用されている。かかる成形にあたっては、通常熔融成形が行われ、かかる成形により、上記の如くフィルム状、シート状、ボトル状、タンク状、カップ状、パイプ状、チューブ状等の形状に加工されて実用に供されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる成形時において、成形条件により成形物の外観不良や物性不足等の不都合が起きることもしばしばあり、かかる成形時の成形条件は、非常に重要な問題で、外観性等の良好な成形条件が望まれるところである。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、EVOHの成形条件について鋭意研究した結果、含水率10～50重量%に調整されたエチレン含有量10～60モル%、ケン化度90モル%以上の（含水）EVOHを押出機にて熔融成形するにあたり、該押出機のスクリュウの長さをL(mm)、直径をD(mm)とした場合に、 L/D 単位当たりの押出時の比エネルギー(E)を1～20 W・hr/kgとすることにより、EVOHの成形安定性に優れ、得られた成形物は外観性に優れ、更に熔融成形した後、含水率1～40重量%に調整して延

伸することにより、外観性に優れたEVOHの延伸フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】ここで、比エネルギーとは、樹脂を熔融成形する際に単位吐出量当たり(1kg)の樹脂に熔融押出設備から熔融の効果のために与えられるエネルギーを言い、押出機のモーターに電流計、電圧計等を取り付け、これからモーターの電力消費量を得、これにモーターの力率(通常、0.85程度)を掛けて、吐出量当たりの電力量を算出することで定義され、樹脂に対する比エネルギーは樹脂押出時のエネルギーと空運転時のエネルギーとの差により求められる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるEVOHとしては、エチレン含有量が10～60モル%、好ましくは25～55モル%、ケン化度が90モル%以上、好ましくは99モル%以上のものが用いられる。

【0007】該エチレン含有量が、10モル%未満では耐水性が不十分となり、一方60モル%を越える場合や該ケン化度が、90モル%未満の場合には、ガスバリアー性が低下して不適である。

【0008】本発明に用いるEVOHには、少量の変性成分として、例えば不飽和カルボン酸、その無水物、塩、エステルや α -オレフィン類、ビニルエーテル、ニトリル、アミド類をはじめ任意の変性重合成分が含まれていても良い。又、本発明においては、エチレン含有量及びケン化度が上記の如き範囲のEVOHであれば、単独で用いても、異なる組成のEVOHを2種以上併用して用いてもよい。

【0009】更に、本発明においては、上記の如きEVOHの含水率は10～50重量%、好ましくは15～40重量%、更に好ましくは20～30重量%である。かかる含水率が10重量%未満では押出成形温度を上げる必要があり、ロングラン加工性が低下するだけでなく、二次加工も困難となって本発明の効果を得ることが出来ず、逆に50重量%を越えると押出機中で樹脂と水分の一部分離が起こり、押出が不安定となって、本発明の目的を達成することができない。かかる含水率の調整方法としては、特に限定されず、EVOHのペレットと水を混合攪拌して該ペレットに吸水させても良いし、蒸気を吹き込む方法も採用される。又、EVOHの製造時に若干のメタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールと共に含水させることも可能であり、この際、少量のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの可塑剤を含んでいても差し支えない。

【0010】本発明では、上記の如き含水EVOHを押出機にて熔融成形するにあたり、押出機のスクリュウの長さをL(mm)、直径をD(mm)とした場合に、熔融押出する際の L/D 単位当たりの押出時の比エネルギー

— (E) を $1 \sim 20 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ 、好ましくは $2 \sim 18 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ 、更に好ましくは $4 \sim 15 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ で押出成形することを特徴とするもので、かかる比エネルギーが $1 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ 未満では吐出不安定となり、逆に $20 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ を越えると樹脂の剪断発熱による樹脂温度の過度な上昇のため、水分による発泡が起り良好なフィルムを得ることが出来ず、本発明の目的を達成することができない。

【0011】このようにして、本発明特有の方法で成形された EVOH (ペレット、フィルム、シート等の成形物) は、更に二次加工性、特に延伸処理等により非常に優れたフィルムや容器等を得ることができる。かかる延伸に関しては、勿論含水率を調整せずに通常の方法で行うことも可能であるが、本発明においては、均一な延伸、十分な延伸配向の付与によるガスバリア性の改善並びに力学的性質の向上等の点において、延伸時 (延伸直前) の EVOH 成形物の含水率を $1 \sim 40$ 重量% に調整することが好ましい。即ち、かかる含水率が 1 重量% 未満では延伸斑を生じやすく、破断の原因ともなり、逆に 40 重量% を越えると十分な延伸配向によるガスバ

リヤー性と強度の改善効果が得られないこともあり、かかる含水率の範囲に調整することが好ましい。かかる含水率の調整方法としては、特に限定されず、上記の成形直後に調湿操作を加えることもできる。

【0012】このときに該成形物は水以外にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の可塑剤を $0.2 \sim 10$ 重量% 程度含有していても良い。延伸については、1 軸延伸法、2 軸延伸法 (同時、逐次) 等があり、特に限定されないが、本発明は、特に逐次 2 軸延伸法における第 1 次 (MD 方向) 延伸に効果的であり、かかる延伸方法について詳細に説明する。上記の含水率が調整された (フィルム状の) EVOH 成形物は、第 1 次 (MD 方向) 延伸工程に供される。かかる第 1 次 (MD 方向) 延伸は、公知の方法を利用することができ、上記の成形物を $30 \sim 110^\circ \text{C}$ の条件下で縦方向に $1.5 \sim 8$ 倍に延伸するのである。かかる第 1 次 (MD 方向) 延伸の処理後の含水率は $0.5 \sim 30$ 重量% にすることが望ましく、更には $3 \sim 25$ 重量% とすることが好ましい。かかる含水率が 0.5 重量% 未満では第 2 次 (TD 方向) 延伸での延伸斑が生じ、同時の延伸倍率まで延伸することが困難となり、逆に 30 重量% を越えると第 1 次の延伸配向効果が期待できず、ガスバリア性、強度の改善効果が少なくなつて好ましくない。かかる含水率の調整方法としては予熱ロールの温度と時間、第 1 次 (MD 方向) 延伸の温度と延伸速度等により行うことができる。

【0013】上記の第 1 次 (MD 方向) 延伸された EVOH フィルムは、続いて第 2 次 (TD 方向) 延伸工程で横方向の延伸に供されるのであるが、かかる工程においては、公知の方法を利用することができ、上記の EVO

H フィルムを $60 \sim 170^\circ \text{C}$ の条件下で横方向に $1.5 \sim 8$ 倍に延伸するのである。通常は、フィルム両耳部をクリップではさむテンター方式で行われる。本条件以外ではクリップ部、クリップ—クリップ間及びフィルム巾方向の中間部でのいずれかの破断が生じ、目標の延伸フィルムを得ることは極めて困難である。また、通常は更に熱固定を行う、熱固定とは緊張下に温度 $120 \sim 200^\circ \text{C}$ で数秒ないし数分間フィルムを加熱することで、更に熱固定後のフィルムに柔軟性と寸法安定性を付与するために、含水率が $0.1 \sim 4$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 3$ 重量% 程度になるまでフィルムを調湿してもよい。

【0014】本発明で得られた EVOH フィルムは、単層のみならず、かかるフィルムを少なくとも一層とする積層体として実用に供せられることが多い。該積層体の製造に当たっては、本発明の製造法により得られたフィルム、シート等の樹脂成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該樹脂成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエチレンイミン系化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0015】かかる他の基材フィルムとしては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマー、エチレン—プロピレン共重合体、エチレン—アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン— α -オレフィン (炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィン) 共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、EVOH 等が挙げられ、更には、紙、金属箔、1 軸又は 2 軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿条、木質面なども使用可能である。積層体の層構成としては、EVOH フィルムの層を I (I_1, I_2, \dots)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層を II (II_1, II_2, \dots) とするとき、フィルム、シート状であれば、I/II の二層構造のみならず、II/I/II、I/II/I、 $I_1/I_2/II$ 、I/II/ $II_1, II_2/II_1/I/II_1/II_2$ など任意の組合せが可能である。

【0016】かくして、本発明の方法で得られた EVOH フィルムやその積層体は、その特性、即ち外観特性、ガスバリア性等に優れるため、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、

袋、容器等の用途に非常に有用である。

【0017】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を意味する。

実施例 1

EVOH [エチレン含有量 35 モル%、ケン化度 99.8 モル%] 100 部に水 43 部を含有せしめて、含水率*

スクリーン内径	65 mm	
L/D	28	
Tダイ	コートハンガータイプ	
ダイ巾	450 mm	
押出温度	C1: 110℃、	H: 100℃
	C2: 120℃、	D1: 100℃
	C3: 110℃、	D2: 100℃
	C4: 100℃、	D3: 100℃
	C5: 100℃、	D4: 100℃
		D5: 100℃

上記 EVOH の成形に当たっては 96 時間のロングラン成形を行ったが、ゲルや目ヤニ等の発生もなく、良好な EVOH フィルムを得ることができ、ロングラン成形性は良好であった。

【0019】また、押出安定性を下記の要領で調べた。
(押出安定性) 上記の成形中の押出機の電流変動を測定し、電流の最大値と最小値との差をもって、以下の様に評価した。

- --- (最大値-最小値) ≤ 4
× --- (最大値-最小値) > 4

次いで、上記の成形で得られた EVOH フィルム (含水率 27%) を原反として、連続的に下記の条件で逐次 2 軸延伸、熱固定及び調湿を行って、EVOH 延伸フィルムを得た。

【0020】 [第 1 次延伸 (縦延伸) 条件]

延伸機	ロール式 1 次延伸機
延伸ロール温度	60℃
縦方向延伸倍率	4.0 倍
延伸後の膜厚	75 μm
延伸後の含水率	20%

[第 2 次延伸 (横延伸) 条件]

延伸機	テンター式 2 軸延伸機
延伸温度	110℃
横方向延伸倍率	5.0 倍
延伸後の膜厚	12 μm
延伸後の含水率	2%

[熱固定条件]

温度	160℃
時間	20 秒

[調湿条件]

20℃、65%RH 下に 7 日放置	
調湿後の含水率	2.7%

* が 30% の含水 EVOH を得た。該含水 EVOH を T ダイを備えた単軸押出機に供給し、110℃ に加熱溶解させ、該 EVOH に対する比エネルギー (E) が、L/D 単位当たり 16 W·hr/kg となるような条件下で、厚さ 350 μm のフィルムに成形した。

【0018】単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

得られた EVOH (2 軸) 延伸フィルムの透明性、フィルム外観、ガスバリアー性、フィルム強度について、下記の如く評価を行った。

【0021】 (透明性) ヘイズ値を測定した。

(フィルム外観) サンプリングフィルム (10 cm × 10 cm) あたりのゲル (0.1 mm 以上) の数を目視により測定して、以下の様に評価した。尚、測定結果は同様の試験を 5 サンプルについて行ったときの平均値とした。

- --- 5 個未満
△ --- 5 ~ 10 個未満
× --- 10 個以上

【0022】 (ガスバリアー性) 20℃、65%RH の条件下で、酸素透過度 (cc · 20 μm/m² · day · atm) を測定した。

(フィルム強度) 20℃、65%RH の条件下で、ASTM-D-882 及び同 1922 に準拠して、引張強度 (Ts; kg/mm²)、伸度 (El; %) 及び引裂強度 (Tr; kg/μm) を測定した。

【0023】 実施例 2

実施例 1 において、比エネルギー (E) を、L/D 単位当たり 5 W·hr/kg とした以外は同様に行って、EVOH フィルム及び EVOH 延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

【0024】 実施例 3

実施例 1 において、エチレン含有量が 28 モル%、ケン化度が 99.4 モル% の EVOH を用いた以外は同様に行って、EVOH フィルム及び EVOH 延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

【0025】 実施例 4

実施例 1 において、EVOH 100 部に水を 82 部含有 (含水率 45%) せしめた以外は同様に行って、EVO

Hフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

実施例5

実施例1において、延伸時のEVOHの含水率を20%とした以外は同様に行って、EVOHフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

【0026】比較例1

実施例1において、EVOH100部に水を7部含有（含水率7%）せしめた以外は同様に行って、EVOHフィルムを得て、延伸フィルムの製造を試みたが、発泡や切断が発生して製造を中止した。

比較例2

実施例1において、EVOH100部に水を150部含有（含水率60%）せしめた以外は同様に行って、EVOHフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に*

*評価を行ったが、押出機内部に水が析出したため、延伸フィルムの製造は行わなかった。

【0027】比較例3

実施例1において、比エネルギー（E）を、L/D単位当たり0.5W・hr/kgとした以外は同様に行って、EVOHフィルムの製造を試みたが、発泡や樹脂の劣化が激しく、製造を中止した。

比較例4

実施例1において、比エネルギー（E）を、L/D単位当たり30W・hr/kgとした以外は同様に行って、EVOHフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	押出安定性	透明性(%)	フィルム外観	酸素透過度	フィルム強度		
					Ts	El	Tr
実施例1	○	1.0	○	0.5	16.5/18.0	57/45	0.60/0.55
〃 2	○	1.0	○	0.4	14.3/14.4	70/63	0.71/0.75
〃 3	○	1.3	○	0.4	18.3/17.4	52/48	0.68/0.59
〃 4	○	1.1	○	0.5	15.2/16.7	58/43	0.65/0.60
〃 5	○	1.0	○	0.6	17.8/20.1	41/25	0.40/0.73
比較例1	○		延伸フィルムの製造中止				
〃 2	×		延伸フィルムは製造せず				
〃 3	○		延伸フィルムは製造中止				
〃 4	×	2.3	×	0.7	16.4/6.3	55/3	0.05/0/0.50

註) Tsは引張強度(kg/mm²)、Elは伸度(%）、Trは引裂強度(kg/μm)をそれぞれ表し、数値は縦方向/横方向のそれぞれの測定値を表す。

また、酸素透過度の単位は、cc・20μm/m²・day・atmである。

【0029】

【発明の効果】本発明は、EVOHを特定の含水率で、かつ特定の比エネルギーで熔融成形を行っているため、成形安定性に優れており、得られた成形物は外観性にも優れ、更には該成形物は二次加工性にも優れ、特に特定※

※の含水率で延伸すると外観性、機械的強度、酸素バリアー性等に優れた延伸フィルムやシートが得られ、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用で、特に延伸を伴う二次加工製品等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 雅士

茨城県牛久市東猫穴町1000番地 三菱化学
株式会社筑波事業所内

